

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平6-503048

第2部門第4区分

(43)公表日 平成6年(1994)4月7日

| | | | |
|--------------------------|-------|----------|-----|
| (51)Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I |
| B 2 9 B 7/42 | | 9350-4 F | |
| C 0 8 K 3/36 | | | |
| C 0 8 L 83/04 | L R X | 8319-4 J | |
| / B 2 9 K 83:00 | | | |

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平4-502487
 (86)(22)出願日 平成4年(1992)1月16日
 (85)翻訳文提出日 平成5年(1993)8月6日
 (86)国際出願番号 PCT/EP92/00080
 (87)国際公開番号 WO92/13694
 (87)国際公開日 平成4年(1992)8月20日
 (31)優先権主張番号 P 4 1 0 3 6 0 2 . 6
 (32)優先日 1991年2月7日
 (33)優先権主張国 ドイツ (DE)
 (81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LU, MC, NL, SE), JP, KR, RU, US

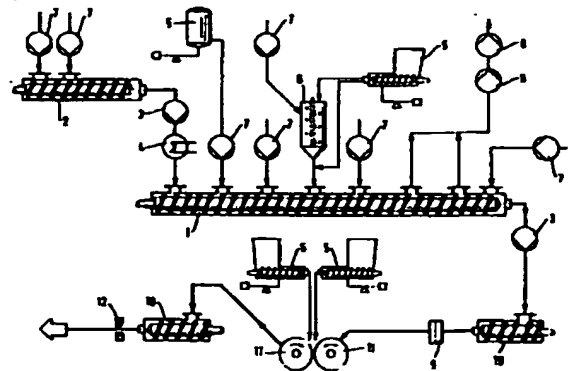
(71)出願人 ワツカー-ケミー ゲゼルシャフト ミツト
ベシユレンクテル ハフツング
ドイツ連邦共和国 D-8000 ミュンヘン
83 ハンス-ザイデル-プラッツ 4
 (72)発明者 ハイスラー, マンフレート
ドイツ連邦共和国 D-8261 エマーティ
ング ミュールバッハシュトラッセ 52
 (72)発明者 シュタリー, フリードリン
ドイツ連邦共和国 D-8263 ブルクハウ
ゼン マルクトラー シュトラッセ 84
 (74)代理人 弁理士 矢野 敏雄 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 HTVシリコン材料の連続的製造法

(57)【要約】

本発明はHTVシリコン材料を連続的に製造する方法に関し、この方法は振動型の一軸バックステップ混練機中で、25℃で50~100000Pasの粘度を有するジオルガノ(ポリ)シロキサン100重量部を、0.01kg/lを上回る突き固め密度を有する微粒状二酸化珪素少なくとも20重量部と混合し、かつ均一化することによって特徴付けられる。



請求の範囲

1. H T Vシリコーン材料の連続的製造法において、振動型の一軸バックステップ型押出機中で、25℃で50～1000000Pa sの粘度を有するゾオルガノ（ポリ）シロキサン100重量部を、0.01kg/lを上回る突き固め密度を有する微粒状二酸化珪素少なくとも20重量部と混合し、かつ均一化することを特徴とする、H T Vシリコーン材料の連続的製造法。
2. 得られた、充填していないH T Vシリコーン材料が15～130ムーニー単位のムーニー粘度を有する、請求の範囲1記載の方法。
3. 500～500000Pa sの粘度を有するゾオルガノ（ポリ）シロキサンを使用する、請求の範囲1または2記載の方法。
4. 微粒状二酸化珪素としては熱分解法および/または沈澱法による二酸化珪素が使用される、請求の範囲1から3までのいずれか1項記載の方法。
5. H T Vシリコーン材料が次の組成：
ゾオルガノ（ポリ）シロキサン 100重量部
0.01kg/lを上回る突き固め密度を有する
微粒状二酸化珪素 20～200重量部
他の充填剤 0～100重量部
構造改善剤 0～30重量部

材料の連続的製造法。

架橋剤 0～70重量部

他の添加剤 0～30重量部

- を有する、請求の範囲1から4までのいずれか1項記載の方法。
6. 一軸バックステップ型押出機が10～30D（D＝スクリーン直径）の全長を有する、請求の範囲1から5までのいずれか1項記載の方法。
 7. ゾオルガノ（ポリ）シロキサンが一軸バックステップ型押出機の0～4Dの範囲内で配置され、微粒状二酸化珪素が0.5～10Dの範囲内で配置される、請求の範囲1から6までのいずれか1項記載の方法。
 8. 一軸バックステップ型押出機内の温度が20～280℃である、請求の範囲1から8までのいずれか1項記載の方法。
 9. 一軸バックステップ型押出機を去る物質を、圧力形成後、連続的ローラー装置の篩分け装置を経て、100℃未満の温度に冷却するため導入し、この装置上で、場合によっては架橋剤および/または原料および/または添加剤も混入可能である、請求の範囲1から8までのいずれか1項記載の方法。
 10. 連続的混合装置を去る材料を、連続的ローラー装置の篩分け装置によって圧力形成を行なった後、100℃未満の温度に冷却するため導入し、この装置上で場合によっては架橋剤および/または原料および/または添加剤も混入できる、H T Vシリコーン

明 細 書

H T Vシリコーン材料の連続的製造法

本発明は、専門分野ではH T V（High Temperature Vulcanizing）シリコーン材料として表わされる、ゾオルガノ（ポリ）シロキサンを基質とする熱加硫性シリコーン材料の連続的製造法に関する。このH T Vシリコーン材料は加硫工程中の温度の点で、R T V（Room Temperature Vulcanizing）シリコーン材料と区別される。H T Vシリコーン材料が、室温と比較して高めた温度で初めてラジカル反応もしくは付加反応を通して加硫する一方、一成分R T Vシリコーン材料の場合加硫は空気湿分、即ち水との縮合反応を通して既に室温で行なわれる。一成分R T Vシリコーン材料は補強充填剤を最大で10重量%の量で有する。これと比較して、H T Vシリコーン材料の場合の補強充填剤の含量は少なくとも20重量%である。H T Vシリコーン材料とR T Vシリコーン材料との相違は、例えばWinnacker, Kuechler, 第6巻, Anorganische Technologie II, 第4版, 1982年, カール・ハンザー社(Carl Hanser Verlag), ミュンヘン ウィーン, 842～845頁, J. Bittera, Kautschuk, Gummi, Kunststoff, 第39期, Nr. 1/86 または J.C. Vols in Progress of Rubber Technology, edited by S.H. Morell,

Elsevier Applied Science Publishers, Ltd., イギリス, 1984 年 85~106 頁にも示されている。

欧州特許出願公開第 2 3 4 2 2 6 号明細書もしくは相応する米国特許第 4 7 3 7 5 6 1 号明細書の記載によれば、一成分 R T V シリコン材料の連続的製造法は公知であり、この場合第一段階で架橋されるべきジオルガノ（ポリ）シロキサン、充填剤および任意に触媒もしくは架橋剤および任意に一部または全部の、場合によっては使用される助剤が、連続的に混合器中で混合せられ、および第二段階では振動型バックステップ混練機（Pilgerschrittmaschine）中で、このようにして得られた材料に、第一段階では添加されなかった架橋剤および／または触媒ならびに場合によっては使用される助剤の量を配量され、および材料はこの混練機中で均一化され、かつ脱ガスされる。

H T V シリコン材料は、特に次の点で R T V シリコン材料と相違する：

— H T V の場合、使用されるポリマーの本質的に高い粘度水準

— 異なった架橋方法： H T V : 過酸化物
R T V : 三官能性シラン

— 異なった構造改善剤： H T V : シロキサンジオール

および生成物汚染の危険が存在する。

本発明の課題は、公知技術の不利な点を回避する、H T V シリコン材料の連続的製造法を提供することである。

この課題は H T V シリコン材料を連続的に製造する方法によって解決されるが、この方法は、振動性の一軸バックステップ混練機中で、25℃で50~100000 Pa s の粘度を有するジオルガノ（ポリ）シロキサン100重量部を、0.01 kg/l を上回る突き固の密度を有する顆粒状二酸化珪素少なくとも20重量部と混合し、かつ均一化することによって特徴付けられる。

本発明による方法によれば、プラスの生産特質、例えば均一で透明な外観、良好な斑点評価、一定のムーニー粘度および一定のショア（Shore）硬度 A を有する H T V シリコン材料を得ることが可能である。

本発明による方法の場合、従来不連続的に処理された全ての H T V シリコン材料用調剤は、連続的に作製されることが出来る。この種の調剤の概要は、Chemistry and Technology of Silicones, W. Noll, アカデミック・プレス社（Academic Press, Inc.）オランダ、U.S.A., 400~407 頁に示されており、これに関連して明確に開示されている。

H T V シリコン材料は、ジオルガノ（ポリ）シロキサンおよび顆粒状二酸化珪素以外に他の充填剤、構

R T V : シリコン油

— 得られた材料の調剤： H T V : 固体弾性ゴム

R T V : ペースト状

この異なった調剤は既に種々の粘度測定の方法から知られる。例えば H T V 材料の場合、弾性ゴム加工工業で常用されているムーニー（Mooney）粘度計が使用されるが、これに対して R T V 材料の場合には回転粘度計および圧搾機が用いられる。

従って、H T V シリコン材料は、目下の公知技術水準によればほとんど専ら不連続的に混練機、内部混合器または混合ローラー内で、荷入物質を混合することによって製造される。

欧州特許第 2 5 8 1 5 9 号明細書の記載によれば、均一で流動なペーストの形の沈降混合物を連続的に製造し、この結果、事後に熱加熱できるシリコンエラストマーが得られる方法が公知であり、この場合、細長の二軸スクリュウ混練機にポリシロキサン基ポリマーおよび粉末状回分無作が入れられる。有利に粉末状回分無作は 0.1 kg/l を上回る密度を有する二酸化珪素である。

不利なことに、この方法の場合、変化する吸収率に依存して時間により一定でない生産特質が生じる。プラスの斑点評価を得るためには、必然的に高い幾何的出費および長い滞留時間をもたらす、長い混合槽が必要である。更に、食料廃棄による大きな機械損傷が

構造改善剤、過酸化物および、場合によっては添加剤、例えば熱風安定剤、触媒剤および顔料を含有している。

得られた、架橋していない H T V シリコン材料は、有利に 15~130 ムーニー単位（ムーニー末端値、ML (1+4), 23℃) のムーニー粘度（DIN 53523）を有し、これから過酸化物を用いたヌレ、引続く熱処理によって、有利に 15~110、殊に 15~95 のショア硬度 A（DIN 53505）のエラストマーが生じる。

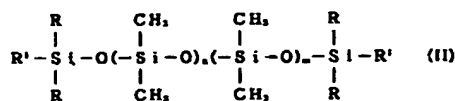
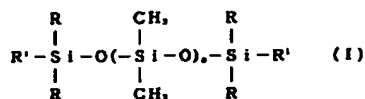
本発明によれば、25℃で50~100000 Pa s、有利に500~50000 Pa s の粘度を有するジオルガノ（ポリ）シロキサンが使用される。

本発明により使用したジオルガノ（ポリ）シロキサン中のオルガノ基は、有利にメチル基、ビニル基、フェニル基および／またはトリフルオルアルキル基である。有利なトリフルオルアルキル基は 3, 3, 3-トリフルオルプロピル基である。ジオルガノ（ポリ）シロキサン中にメチル基および／またはトリフルオルアルキル基以外にビニル基および／またはフェニル基が存在する場合には、これらの基にとって有利な量範囲は 0.001~30 モル％、殊に 0.001~25 モル％である。

有利にはトリメチル基、ジメチルビニル基、メチルプロピニル基および／またはトリビニルシロキシ基を用

いて末端閉鎖されたジオルガノ(ポリ)シロキサンが使用される。しかし特殊な使用の場合には、閉鎖されていないか、または部分的にだけ閉鎖されたジオルガノ(ポリ)シロキサンの使用も必要である。

有利なジオルガノ(ポリ)シロキサンは一般式：



[式中、Rはメチル基、および/またはビニル基を表わし、R'はメチル基、ビニル基、および/またはヒドロキシル基を表わし、nは500~10000、有利に2000~8000の範囲内にあり、およびn+mは500~10000、有利に2000~8000の範囲内にあり、但し、商n/mは1より大きい、または等しく、有利に3~10000の範囲内であることを前提とする]

に相応する。

前記されていないが、ジオルガノ(ポリ)シロキサンは式：R₂SiOの単位以外に、他の、大抵は多少とも回避困難な汚染物として存在する、式：

機械的応力をかけながら反応させることによって、突き固め密度が大抵0.1kg/l未満である、Si-OH基を有する固体を疎水化する方法に関し、Si-OH基を有する粒子状反応混合物が、粒子状固体および疎水化剤からなる反応混合物の全重量に対して5~50重量%使用されることによって特徴づけられる。この方法に有利な疎水化剤は次のものからなる：

ヘキサメチルジシロキサンおよび/またはトリメチルシラノール70~89重量%、

ヘキサメチルジシラザンおよびまたはジビニルトラメチルジシラザン10~30重量%および

水1~5重量%、但し、この場合重量%での記載は疎水化剤の全重量に対するものである。

同様に、ジオルガノ(ポリ)シロキサンおよび/または低粘度ポリメチルシロキサングオール(以下ではジオルガノ(ポリ)シロキサンおよび/または構造改善剤として記載)を用いて、突き固め密度が0.1kg/l未満である微粒状の親水性二酸化珪素を、有利に0.03~0.5kg/lの突き固め密度になるまでヌレおよび糊合を行なうことは有利である。ヌレおよびその結果生じる微粒状二酸化珪素の突き固め密度の上昇は、本発明により製造されたHTVシリコン材料の組成物中に存在する重量部に対して、構造改善剤 有利に30~100%、殊に50~100%で行なわれる。この場合温度は、有利に180℃未満であ

SiO₂ およびRSiO_{3/2} [但し、Rはオルガノ基、大抵はメチル基、エチル基、ビニル基、フェニル基および/またはトリフルオルアルキル基である]の単位0.05モル%、有利に0.02モル%未満を含む有している。

本発明により使用されるこのジオルガノ(ポリ)シロキサンの製造は一般に公知である。常用される製造法の概要は、Polymerreaktionen und reaktives Aufarbeiten in kontinuierlichen Maschinen VDI社(VDI-Verlag GmbH)、デュッセルドルフ 1988年 211~224頁に記載されている。

本発明による微粒状二酸化珪素は0.01kg/lを上回り、有利に0.02~0.4kg/lの範囲内の突き固め密度を有す。微粒状二酸化珪素の例は、熱分解法および/または沈澱法による二酸化珪素であり、これらは例えばオルガノシラン、オルガノシラザンまたはオルガノシロキサンを用いて処理することによって、またはヒドロキシル基からアルコキシ基へとエーテル化することによって疎水化してよい。

前記に関連して明確に記載されている、欧州特許出願公開第0378785号明細書により製造される微粒状二酸化珪素は、特に有効な濡染剤を表わす。これは、有機珪素化合物を基礎とする疎水化剤とSi-OH基を有する粒子状固体とを、同時に反応混合物に

り、殊に10~120℃である。

地方に疎水性二酸化珪素の使用が必要な場合には、疎水性二酸化珪素の全重量に対して、有利に1重量%を上回る炭素含量、殊に2~8重量%の炭素含量、および0.05kg/lを上回る突き固め密度、殊に0.2~0.4kg/lの突き固め密度を有する疎水性二酸化珪素が有利に使用される。

有利に50m²/gを上回るBET表面積(DIN 66131)を有する、使用される補強充填剤の他の例は、突き固め密度0.1kg/l未満、有利に0.01~0.09kg/lを有する微粒状で親水性または疎水性の二酸化珪素、ファーンズブラックおよびアセチレンブラックである。これらの物質の有利な量は、0~60重量部である。

更に、非補強充填剤、例えば石英、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸グルコニウム、ゼオライト、酸化金属粉末、例えば酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化鉄、または酸化亜鉛、珪酸バリウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、石膏、およびプラスチック粉末、例えばポリアクリルニトリル粉末が使用されてよい。他の充填剤は、繊維状成分、例えばガラス繊維およびプラスチック繊維である。これらの充填剤のBET表面積は一般に50m²/g未満である。

構造改善剤が使用される場合、25℃で有利に10~200mPa.s、殊に20~150mPa.sの粘度

を有するポリジメチルシロキサングオールが有利である。これらはフェニル基を含有してよく、殊に加硫ゴムの強度を高めるため、ビニル基もこのポリジメチルシロキサングオールの鎖中に存在してよく、この場合、ビニル基密度はヨード値(DIN 53241)によって測定される。ヨード値は有利にシロキサングオール100g当たり1~75g、殊に100g当たり7~70gである。

このポリジメチルシロキサングオールの製造は一般に公知であり、例えばA. Tomschek, *Silicone und Technik*, ハンザー社(Hanser Verlag), 20~22頁に記載されている。

必要な場合には、原料および、有利に過酸化アルキルもしくは過酸化アロイルの基からなる無機剤も混入されてよい。過酸化アルキルの例は、過酸化ブチル、ジ-tert-ブチルペルオキシドおよび2, 5-ジ-tert-ブチルペルオキシ-2, 5-ジメチルヘキサノールである。過酸化アロイルの例は、過酸化ベンゾイル、ビス(2, 4-ジクロロベンゾイル)ペルオキシドおよびビス(4-メチルベンゾイル)ペルオキシドである。

本発明により製造されたHTVシリコン材料の有利な組成は次のようである：

ジオルガノ(ポリ)シロキサン 100重量部
0.01kg/lを上回る突き固め密度を有する微粒状二酸化珪素 20~200重量部、有利に30~1

1で示されるポリマー 0~25重量部
であり、使用した量の合計は100重量部であることを前提とする。

本発明によれば、ジオルガノ(ポリ)シロキサンおよび微粒状二酸化珪素および、場合によっては他の配量されるべき成分は、有利に10~30D(D=スクリュウ直径)、殊に12~25Dの全長を有する、螺旋型の1軸バックステップ(Pilgerschritt)攪拌機(1)内で混合され、均一化され、場合によっては脱ガスされるが、この場合、スクリュウの回転数は有利に5~300rpm、殊に30~300rpmである。しかしこの場合、全長が混合帯として使用されてよいが、有利にはこれらは混合帯および脱ガス帯に分けられ、この場合、混合帯および脱ガス帯は例えば蓋き止め板によって分離されている。しかし、2つの帯の分離は、前後2つの連結されたバックステップ攪拌機によっても可能であり、この場合には第一の攪拌機内では混合工程が行なわれ、および第二の攪拌機内では脱ガス工程が行なわれる。

この種のバックステップ攪拌機は専門分野ではKO攪拌機(Ullmanns Encyklopaedie der technischen Chemie, 第4版, 第2巻, 296頁, ヒュンメル社(Ve Verlag Chemie)、ワインハイム/ベルクシュトラッセドイツ連邦共和国)として、またはバス攪拌機(Bass-Enaeter)としても公知である。これらのバックステ

00重量部

他の充填剤 1~100重量部、有利に0~60重量部

構造改質剤 0~30重量部、有利に0~20重量部

無機剤 0~7重量部、有利に0~3重量部

他の付加物 0~30重量部、有利に0~10重量部

全ての上記成分は、それぞれの成分の単一代表物質の混合物を使用することができる。例えばジオルガノ(ポリ)シロキサンの場合、多数の使用にとって2成分系~5成分系が特に有効である。この種の混合物の例は：

ポリマーまたは式I(但し、Rはメチル基を表わし、R'はビニル基を表わし、
ならびに $n+m$ は2000~8000の範囲内にあり、 n/m は200~8000の範囲内にある)で示されるポリマー 25~100重量部

ポリマーまたは式I(但し、RおよびR'はメチル基を表わし、ならびに n は2000~8000の範囲内にある)で示されるポリマー 0~50重量部

ポリマーまたは式II(但し、RおよびR'はメチル基を表わし、ならびに $n+m$ は500~8000の範囲内にあり、および n/m は3~50の範囲内にある

ップ攪拌機内では、混合される物質は全混合工程の間、加熱または冷却によって前記の温度水準に維持されることができる。

本発明により使用されるジオルガノ(ポリ)シロキサンは、あるいは、前記された連続型重合反応器(2)、有利に同様にバックステップ攪拌機から取り出され、かつさらに中間貯蔵せずに一軸バックステップ攪拌機の混合帯に導入するか(但しこの場合、重合反応器内の反応成分の供給量を基礎とする物質流は公知であり、かつ任意に調節できる)、または例えば中間タンクのような貯蔵容器、および適当な供給装置、例えば液体示差型計量装置から、有利に一軸バックステップ攪拌機の0~4D、殊に0~2Dの範囲の混合帯内にポンプ導入される。重合反応器からのジオルガノ(ポリ)シロキサンの導入は、有利に連続攪拌、例えば排出入スクリュウおよび/または歯車ポンプ(3)を用いて行なわれ、この場合ジオルガノ(ポリ)シロキサンは一軸バックステップ攪拌機内への導入前に有利に重合体冷却器(4)、例えば板状冷却器を経て供給される。この場合、圧力損失を回避するため、攪拌機間からの距離はできるだけ僅かであるべきであり、有利に10m以下である。

必要な場合には、1つまたは複数のジオルガノ(ポリ)シロキサンは連続的重合反応器および/または、前記したように、一軸バックステップ攪拌機の混合帯

特表平6-503048 (6)

の貯蔵容器から規則正しい時間的に一定な物質流中に導入されることができる。

本発明により使用される二酸化珪素ならびに場合によっては他の増強または非増強充填剤は、有利に示差型計量装置 (5) および/または流入補助装置を経て一軸のバックステップ混練機の混合帯中、有利に 0.5 ~ 10 D、特に 2 ~ 8 の範囲内で入れられる。特に有利な実施態様の場合には、これは、この範囲を経て少なくとも 2 つに分離した供給箇所を介して行なわれる。導入補助装置としては、組み込んだ回転コイルまたはスクリーンを有する円柱状または円筒形容器が該当するか、もしくはそれと二重で一軸または多軸の両方向または逆方向に回転する導入スクリーンが該当する。

構造改修剤を用いた、微粒状で親水性の二酸化珪素のヌレから生じる二酸化珪素が使用される場合には、このヌレは連続的または非連続的高速度混合器 (6) 内で行なわれる。

処方に固有に、一軸バックステップ混練機混合帯内への構造改修剤の導入が必要とされることがある。これは流量計および制御回路を装備した供給ポンプ (7)、例えばピストン・ポンプ、膜ポンプまたは歯車ポンプを介して行なわれる。有利に、構造改修剤の配量はポリマー供給箇所の範囲、有利に即ち 0 ~ 4 D の範囲内で行なわれるべきであり、殊に本発明により使用さ

れる二酸化珪素および場合によっては他の使用される充填剤の配量前に行なわれるべきである。

もう 1 つの、場合により使用される変形は、混練機直前、有利に混練機直前の 1 軸バックステップ混練機の 5 ~ 1 D の範囲内の混合帯もしくは脱ガス帯内への構造改修剤の全部または一部の供給である。

処方に固有に、他の添加剤が配量されてよい。この場合、供給場所および量は重要でなく、処方物のための供給に依存する。

処方に固有に配量した成分は混合帯および脱ガス帯中で混合され、均一化され、かつ脱ガスされる。この場合、温度処理はそれぞれの処方に依存する。これは、混合帯および脱ガス帯が分離した温度調節領域を従属する場合、有利である。一軸バックステップ混練機内の温度は、有利に 20 ~ 280 °C、特に 80 ~ 220 °C である。

脱ガスは有利に真空中で行なわれる。排気は、有利に真空ポンプ (8)、例えば環状水ポンプを用いて、場合によっては回転型ピストン・ポンプまたは噴射ポンプと組合せて行なわれる。混合帯および/または脱ガス帯内の微細な不活性ガス進行流を用いた作業も同様に可能である。この場合有利に、窒素が不活性ガスとして使用される。

混合および脱ガス後、物質は生成物運搬部に給送される。運搬機構としては、有利に運搬スクリーンまた

は運搬ポンプが使用される。

有利には、次に物質は篩分け装置、例えば自動変換装置を装備した篩分け機ヘッド部 (9) に急送される。このために必要な圧力形成は、有利に押出し機 (10) または歯車ポンプを用いて行なわれる。

ここから生じる物質は、有利に 100 °C 以下、特に 40 ~ 100 °C の温度に冷却するため、有利に連続的ローラー装置 (11)、例えば剪断ローラー押出し機に供給される。

処方に固有に必要な場合には、これらのローラー装置上で、冷却後に無機剤および/または顔料および/または他の添加剤が導入される。これらの物質の配量は、有利に示差型計量装置を介して行なわれる。

有利に 20 ~ 90 °C に冷却された物質は、最後に、有利に圧力形成装置、例えば一軸押出し機を経て、引抜き成形部 (12) を経て、販売用完成品に移行されることができる。

明確には書記されていないが、本発明による方法の場合に使用された装置は、更に自公知の構成要素、例えば供給装置および他の運搬装置、例えば圧力、温度および容積流のための計量装置および調節装置、弁、一般に脱ガスおよび冷却に必要な部材、運搬装置および包装装置、不活性ガスを有する物質の強力給送装置、ならびにこのようなガスの乾燥装置を内包してよい。

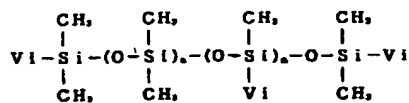
本発明による方法の実施態様が図中に略図で描かれているが、この場合示された装置部材は、使用されるべき装置の全概要を表わしている。処方に固有に必要な配量に依存して、もちろん場合によって不必要な部材は省略されてよく、もしくは部材は同様に作用する装置によって代用されてよい。

図は次のものを表わす：

1. 一軸バックステップ混練機
2. ポリマー反応器
3. 運搬スクリーン/運搬ポンプ
4. ポリマー冷却器
5. 示差型計量装置
6. 高速度混合器
7. 供給ポンプ
8. 真空ポンプ
9. 篩分け機ヘッド部
10. 押出し機
11. ローラー装置
12. 成形部

例

振動性一軸バックステップ混練機 (PR 140 型、処理長さ 15 D) に、歯車ポンプおよび、高粘度媒体に適当な示差型計量装置を介してジオルガノポリシロキサンを入れた。ポリマーは次の式によって特徴付けられる：



VI = ビニル

$n + m = 6000$

$n / m = 3000$

粘度：20000 Pas (25℃)

混練機を150℃に温度調節し、スクリーウの回転数を100rpmに調節した。約2Dのポリマーのための予備混合帯域の後に更に2Dの処理長さに亘って粉末状型計量装置を介して、微粒状水性珪酸を配量した。全供給量：30kg/h。珪酸の突き詰め密度は0.30kg/lである。供給した珪酸を11Dを経てポリマーと一緒に均一化し、引継き歯車ポンプを経て運搬した。物質温度（出口 バックステップ混練機）は実験中（所要時間：3時間）185℃であり、183～187℃の範囲で僅かに変動しただけであった。生成物は次の性質によって特徴付けられる。

| 外 観 | 1時間後 2時間後 3時間後 の 試 験 体 | | |
|----------------------|---------------------------|----|----|
| | 均一で透明 | 良好 | 良好 |
| 斑点評価 | 良好 | 良好 | 良好 |
| ムーニー粘度 DIN 53523 | 38 | 38 | 37 |
| シヤア硬度A° DIN 53505 | 48 | 49 | 48 |

| 外 観 | 1時間後 2時間後 3時間後 の 試 験 体 | | |
|------------------------------------|---------------------------|---------------|-------------|
| | 均一/透明 軽い褐色 | 不完全に 均一/透明 | 均一/透明 褐色 |
| 斑点評価 | 中 | 中 | 中/劣悪 |
| ムーニー粘度 DIN 53523 風(1-4)で 23℃ | 35 | 40 | 37 |
| シヤア硬度A° DIN 53505 | 47 | 50 | 47 |

*165℃(15分)で加硫し、引継き200℃(4時間)で熱処理後、架橋剤：過酸化ジクミル

総合判定：

二軸機の変動する低収率帯の理由により、時間により一定でない生成物の性質が生じた。その上に、斑点評価は明らかに長い処理時間の必要性を要している。生成物の変色は、明らかに、主にスクリーウエブおよびシリンダ壁を摩擦することによる二軸機の磨耗から生じる。

*165℃(15分)で加硫し、引継き200℃(4時間)で熱処理後、架橋剤：過酸化ジクミル

総合判定：プラスの生成物の性質および均質ない変遷経過。

比較例

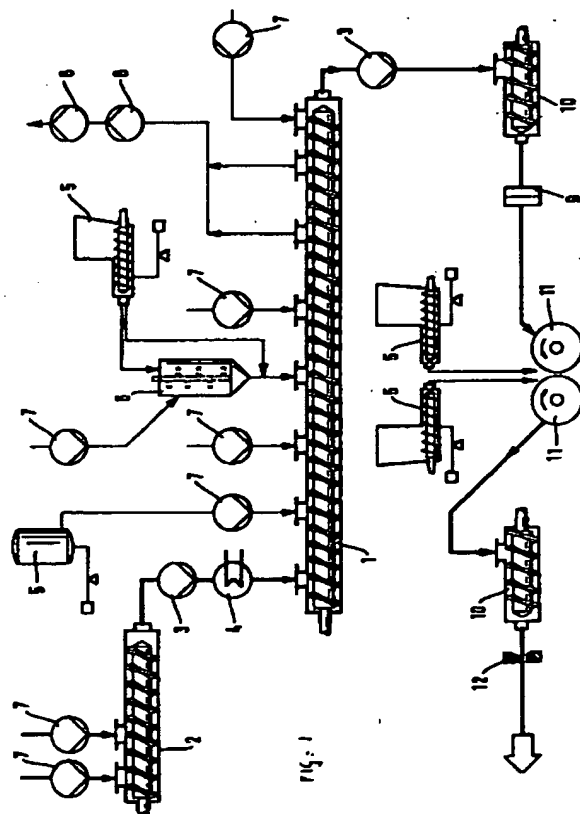
例と同様に比較実験を二軸スクリーウ押し出し機（ケスターマン（Kestermann）型、K 86）上で進ませた。投入物質および通過量は前記の例からのものと等しく、供給装置および生成物運搬のための歯車ポンプは同一であった。ポリマーのための予備混合帯は約5Dであり、珪酸を引継き約2Dの処理長さを経て混練機に導入した。更に13Dをポリマー中の充填剤の均一化に使用した。

スクリーウ直径：80mm、処理長さ：20D、

ケーシングおよびスクリーウの熱処理：150℃

回転数：40rpm

物質温度は実験中（所要時間：3時間）182～194℃、包し頂点で210℃までであった。生成物は次の性質によって特徴付けられる。



手続補正書(自発)

平成5年 8月 6日

轉許庁長官 殿

1. 事件の表示

PCT/EP 92/00080

2. 発明の名称

H T Vシリコン材料の連続的製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 稱 ワツカー—ケミー グゼルシヤフト ミツ
ト ペシユレンクテル ハフツング

4. 代理人

住所 〒100 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号

新東宝ビルヂング 553号 電話(3216)5031-6番

氏名 (6181) 弁理士 矢野 敏 雄

5. 補正命令の日付

平成 年 月 日

6. 修正により増加する請求項の数 0

7. 補正の対象

請求の範囲

8. 補正の内容

別紙の通り



し、この装置上で場合によっては架橋剤および／または原料および／または添加剤も混入できる、請求項1記載の方法。

請求の範囲

1. H T Vシリコン材料の連続的製造法において、振動型の一軸バックストップ混練機中で、25℃で50～100000Pasの粘度を有するジオルガノ（ポリ）シロキサン100重量部を、0.01kg/lを上回る突き詰め密度を有する微粒状二酸化珪素少なくとも20重量部と混合し、かつ均一化することを特徴とする、H T Vシリコン材料の連続的製造法。

2. 一軸バックステップ混練機を去る物質を、
圧力形成後、連続的ローラー装置の筒分け装
置を経て、100℃未満の温度に冷却するた
めに導入し、この装置上で、場合によっては
架橋剤および／または顔料および／または添
加剤も混入可能である、請求項1記載の方法

3. 混練機を去る材料を、連続的ローラー装置の篩分け装置によって圧力形成を行なった後、100℃未満の温度に冷却するために導入

國際調查報告

International Application No. **PCT/EP 92/00080**

| | | |
|---|---|--------------------------|
| 1. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER According to International Patent Classification (IPC) or to both International Classification and IPC: | | |
| IPC ⁵ B 29 D 7/42 C08 L 83/04 // B 29 K 83:00 | | |
| 2. FIELD OF SEARCHING (Indicate International Classifications) | | |
| Classifications System 1 Classifications System 2 | | |
| IPC ⁵ B29B B29C C08J C08L B01F | | |
| (Indicate International Classifications other than International Classifications to the extent that such documents are indicated in the Public Abstracts) | | |
| 3. ABSTRACTS CONSIDERED TO BE RELEVANT* | | |
| Category * | Character of Abstracts: * with indication, where appropriate, of the nature of category in | Referred to Class No. in |
| Y | Japanese Patents Abstracts Unexamined, Section Chemical, week 8915, 24 May 1989, classified A16, page 16, Accession No. 89-110667/15, Derwent Publications Ltd. (London, GB), 6 JP.A.1056736 (SHIMIZU CHEM. IND. K.K.) 3 March 1989 | 1-4 |
| Y | US.A.4164491 (KIMIED IYOSH ET AL.) 14 August 1979, see column 2, line 3 - column 3, line 45; claims 1-5 | 5,9,10 |
| Y | US.A.3572647 (HARRIS PETER STARELI) 30 March 1971, see the whole document | 1-5,9,10 |
| A | | 6-8 |
| A | US.A.3618903 (FRITZ ROHMER ET AL.) 5 November 1971, see the whole document | 1,6-8 |
| A | EP.A.0250159 (RHONE POULENC CHIMIE) 2 March 1988 (noted in the application) | 2-9 |
| | .. | |
| * Special categories of abstracts: | | |
| "A" documents abstract the general aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "B" documents abstract the technical aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "C" documents abstract the chemical aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "D" documents abstract the physical aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "E" documents abstract the biological aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "F" documents abstract the mathematical aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "G" documents abstract the electrical aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "H" documents abstract the mechanical aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "I" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "J" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "K" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "L" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "M" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "N" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "O" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "P" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "Q" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "R" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "S" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "T" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "U" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "V" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "W" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "X" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "Y" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "Z" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "AA" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "AB" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "AC" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "AD" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "AE" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "AF" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "AG" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "AH" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "AI" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "AJ" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "AK" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "AL" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "AM" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "AN" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "AO" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "AP" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "AQ" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "AR" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "AS" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "AT" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "AU" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "AV" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "AW" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "AX" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "AY" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "AZ" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "BA" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "BB" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "BC" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "BD" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "BE" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "BF" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "BG" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "BH" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "BI" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "BJ" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "BK" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "BL" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "BM" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "BN" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "BO" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "BP" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "BQ" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "BR" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "BS" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "BT" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "BU" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "BV" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "BW" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "BX" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "BY" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "BZ" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "CA" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "CB" documents abstract the other aspects of the art which is not concerned to in a particular category | | |
| "CC" documents abstract the other aspects of | | |

| A. DOCUMENTS RELATING TO THE SUBJECT | | Document from the source (date) |
|--------------------------------------|--|---------------------------------|
| Category | Details of document, with indication, where appropriate, of the relevant paragraph | Subject in Case No. |
| A | CR.A.536655 (ARREST ARRESTAL?) 29 June 1973, see the whole document | 1-10 |

Form PCZ/XP 92/00080 (January 1978)

This case file is the present final version relating to the present document and to the document concerned with respect.
The material has been submitted to the European Patent Office (EPO) on 12/06/92.
The European Patent Office is in no way liable for these publications which are merely given for the purpose of information.

| Document date to search report | Publication date | Patent number | Publication date |
|-----------------------------------|---------------------|--|--|
| US-A- 4164491 | 14-08-73 | JP-A- 53092856 JP-C- 54043829 | 15-08-78 18-12-79 |
| US-A- 3572647 | 30-03-71 | DE-A- 729685 DE-A- 1908414 FR-A, B 2583507 GB-A- 1233113 | 18-08-69 06-11-69 07-12-69 29-05-71 |
| US-A- 3618903 | 09-11-71 | DE-A- 748279 CA-A- 945542 CH-A- 587733 DE-A- 2014693 FR-A- 2038173 GB-A- 1256122 NL-A- 7054651 CH-A- 497195 | 16-09-70 16-04-74 31-05-71 15-10-70 08-01-71 08-03-72 06-12-70 15-10-70 |
| EP-A- 0258159 | 02-03-88 | FR-A- 2602710 | 19-02-88 |
| CR-A- 536655 | 29-06-73 | None | |

EP 9200880

For more details about this case, see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/92

BEST AVAILABLE COPY

フロントページの続き

(72)発明者 ラトカ, ルードルフ
ドイツ連邦共和国 D-8263 ブルクハウ
ゼン プラームス-シュトラッセ 2アー

(72)発明者 シュリーフ, アロイス
ドイツ連邦共和国 D-8263 ブルクハウ
ゼン マリー-エーベルト-シュトラッセ